Ueber Ortho-para-Dimethylchinaldin, dessen Umwandlungen,

und

über Ortho-para-Dimethylchinolin-α-Acrylsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Georg Panajotow.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0127

Diese Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. bayer. technischen Hochschule zu München im Studienjahr 1885/6 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. W. von Miller für das mir stets bezeigte Wohlwollen und die wissenschaftliche Anregung, die er mir zu Theil werden liess, sowie Herrn Assistenten Dr. K. Harz für seine treffliche Unterstützung während der ganzen Arbeit meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Ueber Ortho-para-Dymethylchinaldin.

In einer Reihe von Abhandlungen haben O. Döbner und W. v. Miller[1]) gezeigt, dass nicht nur das von Skraup in Reaktion gebrachte Akroleïn, sondern auch der Crotonaldehyd und Zimmtaldehyd mit primären Basen condensirt Chinolinderivate zu bilden im Stande sind.

In der Folge wurde bewiesen, dass auch Oenanthol mit Anilin unter vorheriger Bildung von Hexylamylacrolein α-Hexylamylchinolin zu bilden vermöge.[2])

Von Prof. v. Miller[3]) und seinen Schülern wurden dann der Propylaldehyd,[4]) der Butyl-[5]) und Valeraldehyd,[6]) der Metanitro-Zimmtaldehyd[7]) und endlich in neuester Zeit homologe Zimmtaldehyde[8]) in den Bereich der Untersuchung gezogen und so Chinolinderivate mit den verschiedensten Seitenketten im Pyridinkern erhalten.

Die so durchgeführten Synthesen beabsichtigten, wie gezeigt, die Substitutionen im Pyridinkern vor sich gehen

---

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. XIV, p. 2813.
ibid. XVI, p. 1664.
2) Ber. d. deutschen chem. Ges. XVII, p. 1719.
3) v. Miller, ibid. XVIII, p. 660.
4) Kugler, ibid. XVII, p. 1714.
5) M. Kahn, ibid. XVIII, p. 3361.
6) Spady, ibid. „ p. 3379.
7) v. Miller u. Kinkelin, ibid. „ p. 1001.
8) v. Miller u. Kinkelin, ibid. XIX, p. 528.

zu lassen im Gegensatz zu den Arbeiten von Skraup,[1]) welcher auf ein und denselben Aldehyd (Acrolein) die mannigfaltigen Basen einwirken liess und so zahlreiche Substitutionen im Benzolkern des Chinolins erhielt.

In letzterer Beziehung haben die Döbner und von Miller'schen Synthesen noch einige Lücken gelassen, deren Ausfüllung durch andere wichtige Fragen etwas zurückgestellt worden war.

Es ist jedoch eine grosse Reihe von Aminen und Amidosäuren von obigen Forschern in Reaktion gebracht worden, und zwar: die Toluidine[2]) und das Cumidin,[3]) die Nitroaniline[4]) und die Sulfanilsäure[5]), die Amidophenole[6]) und das Anisidin[7]), die Naphtylamine[8]) und die Amidobenzoesäuren[9]) von Döbner und von Miller. Die Para-Amidozimmtsäure von v. Miller und Kinkelin[10]).

Von den Xylidinen ist das Ortho-Xylidin von Berend[11]) mit Paraldehyd in Reaction gebracht und so ein Dimethylchinaldin vom Schmelzpunkt 69—70° erhalten worden.

Die übrigen Xylidine sollten von Merz bearbeitet werden. Da aber Herr Merz durch anderweitige Arbeiten an

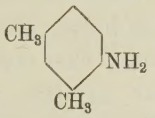
---

1) Wiener Monatshefte für Chem. I. p. 316.
„ „ ibid. II. „ 139, 518.
„ „ ibid. III. „ 381.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII. „ 2464.
3) „ „ „ „ „ „ „ 1710.
4) „ „ „ „ „ „ „ 1700.
5) „ „ „ „ „ „ „ 1704.
6) „ „ „ „ „ „ „ 1707.
7) „ „ „ „ „ „ „ 1705.
8) „ „ „ „ „ „ „ 1711.
9) „ „ „ „ „ „ „ 938.
10) „ „ „ „ „ XVIII. „ 3234.
11) „ „ „ „ „ XVII. „ 653.

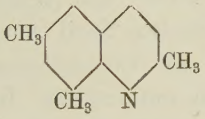
einer raschen Fortsetzung seiner Untersuchungen [1]) verhindert war, so übertrug Herr Professor v. Miller mir die Einwirkung des Metaxylidins auf Paraldehyd zu studiren.

Die experimentellen Resultate, welche bei dieser Arbeit in einer selten glatten Weise und mit vorzüglicher Ausbeute erhalten wurden, scheinen mir interessant genug, um sie in Nachfolgendem der Oeffentlichkeit zu übergeben.

Da ich vom asymmetrischen m-Xylidin:



ausging, so hatte ich ein Dimethylchinaldin von folgender Constitution:



zu erwarten.

Das asymmetrische m-Xylidin selbst kann man aus dem käuflichen Xylidin nach Nölting [2]) durch mehrmaliges Umkrystallisiren des salzsauren Salzes oder noch besser des Acetates erhalten.

Condensation des asymmetrischen m-Xylidins mit Paraldehyd und conc. Salzsäure.

Meinen Versuchen legte ich die Chinaldin-Reaction der Herren O. Doebner und W. v. Miller [3]) zu Grunde.

---

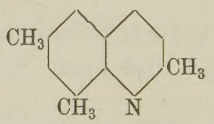
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVII. p. 1158.
2) „ „ „ „ „ XVIII. „ 2677.
3) Berl. Ber. XIV, 2812.

Zu dem Behufe wurden 50 gr. m-Xylidin mit 125 grm. conc. Salzsäure gemischt und zu dem erkalteten Gemenge 75 grm. Paraldehyd zugesetzt, worauf dann auf dem Wasserbade etwa zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt wurde.

Ich beobachtete, dass während des Erhitzens sich das salzsaure Xylidin mit gelber Farbe löste, welche Farbe beim weiteren Erwärmen in braun überging, wobei eine geringe Harzbildung eintrat.

Nachdem ich das braune, flüssige Reactionsprodukt mit 2 Liter Wasser verdünnt hatte, filtrirte ich vom Harz ab. Da man annehmen konnte, dass etwas von dem Xylidin unverändert geblieben war, erhitzte ich die Lösung längere Zeit mit salpetriger Säure, übersättigte dann mit NaOH und destillirte hierauf mit Wasserdampf. Es ging ein gelbes Oel über, welches in der Vorlage zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Es wurde mit Aether aufgenommen und, nachdem man den grössten Theil vom Aether wieder entfernt hatte, der Rest mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 260°—270° C ging die ganze Masse über. Das Destillat ertarrte alsbald und erwies sich in der Folge als reines ortho-para-Dimethylchinaldin. Die Ausbeute betrug 30 grm. reiner Base von 50 grm. Xylidin.

Ortho-para-Dimethylchinaldin:



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Blättchen, aus Petroleumaether in schönen fast farblosen rhombischen Prismen. Es schmilzt bei 46° und siedet unverändert bei 260° (Barometerst. 719 mm). Der charakteristische Geruch

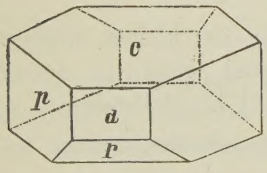
des Chinaldins zeigt sich auch hier. Die Base ist mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig. In Wasser unlöslich, löst sie sich dagegen sehr leicht in Alkohol, Aether und Petroleumaether. Mit Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure gibt sie krystallinische Salze, welche in Wasser leicht löslich sind. Die Salze mit Pikrinsäure, Chromsäure, sowie das Platindoppelsalz sind dagegen in Wasser schwer löslich. Die Analyse der aus Petroleumaether umkrystallsirten Base ergab folgende Zahlen:

1) 0,1815 gr. Substanz gaben 0,56 grm. CO_2 und 0,133 gr. H_2O.

2) 0,2445 gr. Substanz gaben 20 CC Stickstoff bei 21° C und 715 mm Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{12}H_{13}N$		I	II
C	84,21	84,13	—
H	7,61	8,09	—
N	8,18	—	8,01

Herrn Professor Dr. Haushofer verdanke ich die Messung der Krystalle; derselbe theilte mir Folgendes mit:



Krystallsystem rhombisch

a : b : c = 1,0255 : 1 : 12489
$\beta = 62^0\ 28'$

Blassgelbliche dicktafelförmige Krystalle der Combination:

∞ P (p), o P (c), $\infty \breve{P} \infty$ (a), P ∞ (r).

Die Flächen von o P (c) sind gewöhnlich gewölbt und geknickt, daher die Messungen etwas schwankend.

Gemessen:	Berechnet:
$c : p = 110^0\ 0'$	—
$p : p = 84^0\ 34'$	— (seitlich)
$r : c = 67^0\ 58'$	— (über a)
$r : c = 119^0\ 0'$	$118^0\ 39'$ —

Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene: auf der Fläche c erscheint im convergenten polarisirten Lichte das Interferenzbild einer Axe.

Da der Prozess offenbar anolog der Chinaldinreaction verläuft, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$C_8H_{11}N + 2C_2H_4O = C_{12}H_{13}N + 2H_2O + 2H.$$

Als Constitution dürfen wir der Basis aus Analogiegründen die im Titel angeführte geben; sie wurde indess, wie sich aus Folgendem ergeben wird, experimentell als richtig erwiesen.

Schwefelsaures Salz.

$$C_{12}H_{13}N \cdot H_2SO_4 + H_2O.$$

Wurde gewonnen durch Auflösen der Base in verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Alkokol unter Zusatz von Aether.

So erhielt ich das Salz in Form von kleinen weissen Nadeln. Es ist in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich, und enthält ein Molekül Krystallwasser.

Die Schwefelsäure- und Krystallwasser-Bestimmung ergab folgende Zahlen:

I. 0,21 grm. lufttrockene Substanz bei 100° C getrocknet gab 0,014 grm. Wasser ab.

II. 0,238 grm. lufttrockene Substanz gaben mit $BaCl_2$ versetzt 0,1905 grm. SO_4Ba, was 0,0801 grm. H_2SO_4 entspricht.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{12}H_{13}N \cdot H_2SO_4 + H_2O$		I	II
SO_4H_2	34,14	33,63	—
H_2O	6,27	—	6,38

Salzsaures Salz.

$C_{12}H_{13}N \cdot HCl$.

Dies kann leicht erhalten werden, wenn man die Base in verdünnter Salzsäure auflöst und die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockne abdampft. Die Krystallmasse, welche hiebei hinterbleibt, löst man in Alkohol auf und versetzt sie mit Aether. Das Salz fällt in langen weissen Nadeln ohne Krystallwasser aus.

Bei der Chlorbestimmung sind die folgenden Werthe erhalten worden:

I. 0,1835 grm. lufttrockene Substanz gaben beim Ausfällen des Chlors mit salpetersaurem Silber 0,107 grm. Ag Cl, entsprechend 0,0326 grm. HCl.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{12}H_{13}N \cdot HCl$.	
Cl. 17,76	17,68

Salpetersaures Salz.

$C_{12}H_{13}N \cdot HNO_3$.

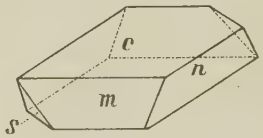
Es wird erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen. Beim Erkalten und Stehen über Schwefelsäure krystallisirt das Salz in schönen triklinen durchsichtigen Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten und in reinem Wasser leicht, in salpetersäurehaltigem dagegen schwer löslich sind.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen;

I. 0,27 grm. Substanz gaben 30,6 CC Stickstoff bei 22° und 728 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{12}H_{13}N \cdot HNO_3$	Gefunden:
N 11,96	12,35

Herr Professor Dr. Haushofer hatte die Freundlichkeit, die Krystalle zu messen und theilte mir Folgendes mit:



Krystallsystem triklin.

Kleine farblose Krystalle von tafelförmigem Bau, im Habitus flachen Oktaedern nicht unähnlich. Da das Salz, aus der Lösung genommen, nach kurzer Zeit trüb und glanzlos wird, können die Resultate der Winkelmessung nur annähernde Genauigkeit erreichen. Auch die Ermittlung der optischen Eigenschaften wird dadurch beeinträchtigt. Desshalb wurde von einer Berechnung der morphologischen Elemente Abstand genommen. — Im convergenten polarisirten Licht kommt auf der Fläche c das Interferenzbild einer Axe in excentrischer Stellung zur Erscheinung.

	Gemessen:	Berechnet:
m : c =	122° 36′	— —
m : n =	103 56	— —
c : n =	76 1	— —
c : s′ =	107 27	— —
n : s′ =	109 54	— —
s : m =	— —	108°31′

Platindoppelsalz.

$(C_{12}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2aq.$

Dasselbe wurde durch Zusatz von heissem Platinchlorid zur erhitzten salzsauren Lösung der Base, in Form von

orangegelben Krystallnadeln, erhalten. Es ist in Wasser und verdünnter Salzsäure wenig löslich. Aus Alkohol krystallisirt das Salz mit zwei Molekülen Krystallwasser. Die Wasser- und Platinbestimmung ergab:

I. 0,1223 grm. lufttrockene Substanz gaben beim Trocknen auf 110° 0,006 grm. Wasser.

II. 0,1175 grm. auf 110° getrocknete Substanz gaben nach dem Glühen 0,031 grm. Platin.

Berechnet für: $(C_{12}H_{13}N \cdot ClH)_2PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden:
H_2O	4,99	4,90

Berechnet für: $(C_{12}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden:
Pt	26,09	26,38

Pikrinsaures Salz.
$C_{12}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dieses Salz wurde durch Zusatz von heisser Pikrinsäurelösung zur salzsauren Lösung der Base erhalten. Durch Auswaschen mit viel Wasser von Salzsäure und Pikrinsäure befreit, krystallisirt das Salz aus verdünntem Alkohol ohne Krystallwasser in schönen, langen, gelben Nadeln, welche bei 185° (720 mm) schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

I. 0,068 grm. Substanz ergaben 9,8 CC Stickstoff bei 21° C und 718 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{12}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden:
N	15,90	15,23.

Das Pikrat verbrennt sehr schwer.

Chromsaures Salz.

$(C_{12}H_{13}N)_2 \cdot Cr_2O_7H_2$.

Durch Zusatz von heissem doppeltchromsaurem Natrium zu kochender salzsaurer Lösung der Base erhält man diese Verbindung, welche sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter heisser Salzsäure in langen, schönen, orangefarbigen Nadeln erhalten lässt. Das Salz ist frei von Krystallwasser.

Bei der Chromoxydbestimmung wurden folgende Werthe erhalten:

I. 0,071 grm. Substanz gaben 0,019 grm. Cr_2O_3.

Berechnet für: $(C_{12}H_{13}N)_2 \cdot Cr_2O_7H_2$		Gefunden:
Cr_2O_3	26,91	26,76.

Jodmethylat des o-p-Dimethylchinaldins:

$C_{12}H_{13}N \cdot CH_3J + 2H_2O$.

Auf dem Wasserbade erhitzt bildet sich das Jodmethylat sehr schwer. Leichter dagegen beim Erhitzen mit CH_3J in zugeschmolzenen Röhren auf 150°. Nach 4 stündigem Erwärmen erstarrte beim Erkalten der Röhreninhalt zu einer krystallinischen Masse.

Das gebildete Jodmethylat wurde in Alkohol gelöst und mit viel Aether ausgefällt. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Es krystallisirt mit zwei Molekülen Krystallwasser in schönen, kleinen gelben Nadeln, welche beim Stehen an der Luft braun werden.

Die Jodbestimmung gab folgende Zahlen:

I. 0,1565 grm. lufttrockene Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,0165 grm. H_2O ab.

II. 0,219 grm. lufttrockene Substanz gaben mit $AgNO_3$ 0,149 grm. $AgJ = 0,08052$ J.

Berechnet für: $C_{12}H_{13}N \cdot CH_3J + 2H_2O$		Gefunden:
H_2O	10,31	10,54
J	36,38	36,31

Platindoppelsalz des Chlormethylats:
$(C_{12}H_{13}N \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$.

Das Filtrat, welches bei der Bestimmung des Jods im Jodmethylat erhalten wird, enthält nach der Entfernung des Ag mit HCl das Chlormethylat, welches nach dem Einengen seiner wässerigen Lösung auf Zusatz von Platinchlorid schöne orangegelbe Nadeln absetzt.

Die Analyse ergab auf die Formel $(C_{12}H_{13}N \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$ stimmende Zahlen. Lufttrocken enthält das Platindoppelsalz zwei Krystallwasser, welche bei 110° entweichen.

I. 0,1185 grm. lufttrockene Substanz verloren bei 110° getrocknet 0,0055 grm. Wasser.

II. 0,1125 grm. bei 110° getrocknete Substanz gaben 0,028 grm. Pt.

Berechnet für: $(C_{12}H_{13}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4\,2H_2O$		Gefunden:
H_2O	4,41	4,64

Berechnet für: $(C_{12}H_{13}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$		Gefunden:
Pt	24,95	24,88

Reduction des o-p-Dimethylchinaldins.

10 grm. der Base wurden mit Zinn und concentrirter Salzsäure im grossen Ueberschuss 15 Stunden lang in einem Literkolben mit aufsteigendem Kühler erhitzt. Aus der mit viel Wasser verdünnten Lösung wurde das Zinn mit H_2S ausgefällt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt, die Base mit Natronlauge frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde der

Rückstand mit Salzsäure versetzt und so das salzsaure Salz der Hydrobase erhalten, das sich, durch seine Schwerlöslichkeit in Salzsäure, leicht von dem Salz der noch unveränderten Base trennen liess.

Die freie Base ist ein Oel, welches bei ungefähr 200—250° siedet, wegen zu geringer Menge jedoch eine genaue Siedepunktbestimmung nicht zuliess.

Die Analyse ergab die auf die Tetrahydrobase stimmenden Zahlen:

1. 0,15 grm. Substanz gaben 0,4525 grm. CO_2 und 0,138 grm. Wasser.
2. 0,07 grm. Substanz gaben 5 CC Stickstoff bei 24° C und 716 mm Barometerstand.

	Berechnet für: $C_{12}H_{17}N$	Gefunden:
C	82,22	82,24
H	9,72	10,20
N	8,00	7,80

Die charakteristische Reaction für die Tetrahydrochinaldine von O. Döbner und W. v. Miller [1]) mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss versetzt, eine rothe Färbung zu geben, wird auch bei dieser Base beobachtet.

Platindoppelsalz.

$$(C_{12}H_{17}N \cdot ClH)_2 \cdot PtCl_4.$$

Dieses Salz zersetzt sich in heisser Lösung. Bringt man jedoch das Platinchlorid und die salzsaure Lösung der Base nur mässig erwärmt zusammen, so fällt das erwartete Salz in orangegelben Blättchen aus, die kein Krystallwasser besitzen.

---

[1]) Berl. Berichte XVI, 2467.

Die Platinbestimmung gab folgende Zahlen:

1. 0,114 grm. Substanz gaben 0,029 grm. Pt.

Berechnet für: $(C_{12}H_{17}N \cdot ClH)_2PtCl_4$		Gefunden:
Pt	25,60	25,44

Nitrirung des o-p-Dimethylchinaldins.

5 grm. der Base wurden in einem Gemisch von 50 grm. rauchender Salpetersäure und 30 grm. concentrirter Schwefelsäure gelöst unter steter Kühlung mit kaltem Wasser. Nach 15 Minuten goss ich die Lösung in Wasser und versetzte sie mit Soda. Der dabei entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, und getrocknet. Durch Umkrystallisiren dieses Nitroproduktes erhielt ich lange weisse Nadeln, welche bei 92° C schmelzen und in Aether und Chloroform leicht löslich sind. Diese Krystalle erwiesen sich bei der Analyse als Mononitroprodukt der Base. Es ist nach meinen Beobachtungen nur ein Mononitroprodukt entstanden.

I. 0,127 grm. Substanz gaben 16 CC Stickstoff bei 25°C und 717 mm Barometerstand.

II. 0,179 grm. Substanz gaben 0,438 gr. CO_2 und 0,098 grm. H_2O.

Berechnet für: $C_{12}H_{12}N \cdot NO_2$		Gefunden: I	II
C	66,66	66,60	—
H	5,55	6,07	—
N	13,42	—	13,66

Platindoppelsalz des Nitrodimethylchinaldins, $(C_{12}H_{12}N \cdot NO_2HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$.

Es bildet sich leicht beim Zusatz von Platinchlorid zu einer heissen Salzsäurelösung der Base. Die Krystalle, die hiebei ausfallen, enthalten 3 Moleküle Krystallwasser.

Die Platin- und Wasserbestimmung ergab:

I. 0,13 grm. lufttrockene Substanz gaben bei 100° C getrocknet 0,008 grm. Wasser ab.

II. 0,124 grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,03 grm. Platin.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{12}H_{12}NNO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O$		
H_2O	6,03	6,15

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{12}H_{12}NNO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$		
Pt	24,15	24,19

Amidokörper, $C_{12}H_{12}N \cdot NH_2$.

Das Nitroprodukt wurde in saure Zinnchlorürlösung eingetragen. Dabei färbte sich die Flüssigkeit unter Erwärmen roth und es schied sich ein Oel aus, welches bald erstarrte. Dann wurde der Kolbeninhalt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler drei Stunden lang gekocht, bis sich die ganze Masse wieder gelöst hatte. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser wurde mit Schwefelwasserstoff entzinnt. Aus dem braunen Filtrat fällte Soda das Amidoprodukt. Es krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Blättchen, welche an der Luft sich etwas zersetzen.

Zur Analyse verschaffte ich mir reines Produkt durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Es schmilzt bei 139° C.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Werthe:

I. 0,179 grm. Substanz gaben 25 CC N bei 17° C und 704 Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{12}H_{12}N \cdot NH_2$		
N	15,05	15,00

Sulfosäure,
$C_{12}H_{12}N \cdot SO_3H$.

5 grm. der Base wurden in 30 gr. Pyroschwefelsäure gelöst und auf 120°—130° C eine Stunde lang erhitzt. Die Lösung wurde dann in Wasser gegossen. Nach längerem Stehen krystallisirt ein Theil der gebildeten Sulfosäure aus.

Der noch gelöste Theil wurde durch genaues Ausfällen der Schwefelsäure mit Chlorbaryum und durch Verdampfen des Filtrats gewonnen.

Die Sulfosäure ist in kaltem Wasser und in kalter Salzsäure unlöslich. Aus siedender verdünnter Salzsäure krystallisirt sie in einheitlichen, kleinen, gelben Nadeln, welche bei 260° noch nicht schmelzen. Bei der Sulfurirung, wie auch bei der Nitrirung konnte ich nur ein Substitutionsprodukt finden.

Die Schwefelbestimmung gab Zahlen, welche auf die Monosulfosäure stimmen.

I. 0,211 Substanz gaben mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali geschmolzen 0,1943 grm. $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{12}H_{12}N \cdot SO_3H$		Gefunden:
S	12,75	13,03

Die Sulfosäure bildet mit Baryum und Kalium schöne krystallinische in kaltem Wasser schwer lösliche Salze.

Barytsalz,
$(C_{12}H_{12}NSO_3)_2Ba + 3H_2O$.

Es wurde erhalten durch Auflösen der Säure in heissem Aetzbaryt. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in seidenglänzenden Nadeln aus, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, analysenrein erhalten wurden.

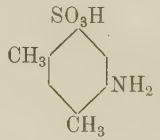
I. 0,299 grm. lufttrockene Substanz gaben bei 110° C getrocknet 0,0235 grm. ab.

II. 0,2065 grm. lufttrockene Substanz gaben beim Abdampfen und Abrauchen mit Schwefelsäure 0,07 grm. $BaSO_4$.

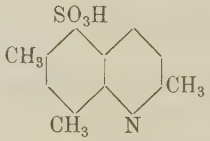
Berechnet für:		Gefunden:	
$(C_{12}H_{12}NSO_3)_2Ba + 3H_2O$		I	II
Ba	19,80	19,80	—
H_2O	7,81	—	7,89

Versuch, die m-Xylidinsulfosäure von Jakobson und Ledderbogge[1]) mit Aldehyd in das betreffende Chinaldin überzuführen.

Die Sulfosäure, welche ich durch Sulfurirung von Dimethylchinaldin dargestellt habe, lässt die Frage offen, wo sich das Sulfoxyl angelagert hat. Dieser Zweifel konnte aber auf synthetischem Wege beseitigt werden, wenn ich die von Jakobson und Ledderbogge dargestellte m-Xylidinsulfosäure von der Constitution

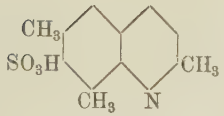


mit Aldehyd in Reaction brachte. Entweder war die daraus entstehende Dimethylchinaldinsulfosäure identisch mit der von mir früher dargestellten; in diesem Fall musste man ihr die Formel



zuschreiben. Oder sie war davon verschieden, und für diesen Fall müsste ihr die Zusammensetzung

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI, 133.



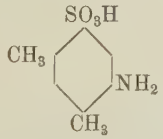
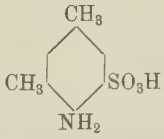
zukommen.

Ich stellte daher die Xylidinsulfosäure nach den Angaben von Jakobson und Ledderbogge dar und führte die Condensation mit Paraldehyd mit grösster Vorsicht aus. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade hat sich hiebei sehr viel Harz gebildet. Nach dem Erkalten wurde vom Harz abfiltrirt und darauf das Filtrat eingedampft. Der nach dem Eindampfen erhaltene Rückstand wurde aus kochender Salzsäure umkrystallisirt, wobei weisse Nadeln ausfielen, welche sich nach der Schwefelbestimmung als unverändertes Sulfoxylidin erwiesen:

I. 0,173 grm. Substanz gaben 0,2063 grm. SO_4Ba.

Berechnet für: $C_8H_{10}NSO_3H$	Gefunden:
S 15,92	16,36

Dieses Resultat war höchst unerwartet und legt die Vermuthung nahe, dass der Metaxylidinsulfosäure von Jakobson und Ledderbogge nicht die ihr von diesen Forschern zugeschriebene Constitution zukomme, sondern dass bei ihr das Sulfoxylradical zum Amidoradical in der Orthostellung steht,

also nicht  sondern 

In diesem Falle ist leicht einzusehen, warum ein Chinaldinderivat nicht entstehen konnte, da ja das Kohlenstoffatom, welches in den Benzolkern zur Schliessung des Pyridinringes eingreifen sollte, beide Orthostellen besetzt fand.

Corrigirt man auf Grund dieser Versuche [1]) die Zusammensetzung der Xylidinsulfosäure in oben angedeuteter Weise, so beseitigt man zugleich den einzigen Ausnahmefall einer allerseits bestätigten Regel, dass das Sulfoxyl, wenn man es in ein aromatisches Amidoderivat einführt, nie in die Metastellung tritt.[2]) Bekanntlich ist aber die fragliche Sulfosäure durch Sulfuriren von as-Metaxylidin entstanden.

Oxydation des o-p-Dimethylchinaldins mit Chromsäure.

Es war die Frage eine höchst interessante, welche der drei Methylgruppen dem Sauerstoff am wenigsten widerstehen würde. Zu diesem Behufe wurde die Oxydation der Base in nachbeschriebener Weise vorgenommen.

Das Verfahren, welches zur Oxydation des Chinaldins O. Doebner und W. v. Miller [3]), des α-Aethyl-β-Methylchinolins-Kugler[4]), des α-Aethyl-β-Methyl-p-Toluchinolins K. Harz [5]) in Anwendung brachten, wurde auch zur Oxydation des o-p-Dimethylchinaldins angewendet. 10 grm. der Base wurden in einem Gemische von 30 grm. concentrirter Schwefelsäure und 150 grm. Wasser gelöst und zu dieser Lösung 12 grm. Chromsäure zugesetzt, worauf auf dem Wasserbade 15 Stunden lang erhitzt wurde, bis alle Chromsäure reduzirt war. Nach Beendigung der Reaction verdünnte ich die grüne Lösung mit 2 Liter Wasser und fällte in der Kälte das Chrom als Chromoxyd mit Ammoniak aus. Das Filtrat von dem so entstandenen Niederschlag wurde so lange eingedampft,

---

1) Die Bildung eines Chinolinderivats ist auch kürzlich von Nölting und Kohn zur Erledigung einer Stellungsfrage in einer Xylidinsulfosäure benützt worden (Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIX, 143).

2) Vergleiche auch Wiedmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIX, 286.

3) Berl. Ber. XVI, 2472.

4) Berl. Ber. XVII, 1715.

5) Berl. Ber. XVIII, 3392.

bis an der Oberfläche desselben sich eine Haut gebildet hatte. Beim Erkalten schied sich die freie Säure in Flocken aus. Durch Kochen hat sich jedenfalls das Ammonium-Salz zersetzt.

Die Säure wurde abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Im Filtrat wurden noch Spuren von Säure aufgefunden.

Auf diese Weise erhält man eine Monocarbonsäure von der Formel $C_{11}H_{10}N \cdot CO_2H$, welche aus heissem Alkohol in weissen, kleinen Nadeln krystallisirt. In Wasser und kaltem Alkohol ist sie sehr schwer löslich. Sie schmilzt nicht, ohne sich zu zersetzen, sublimirt jedoch in geringer Menge in sehr schönen glänzenden Nadeln.

Aus dem abfiltrirten Chromoxyd bekam ich durch Auskochen mit Wasser 6 grm. unveränderte Base wieder zurück. Die Ausbeute an Säure betrug 1 grm.

Die Analyse gab folgende Werthe:

I. 0,091 grm. Substanz gaben 0,241 grm. C_{O_2} und 0,053 grm. H_2O.

II. 0,1095 grm. Substanz gaben 7,8 CC Stickstoff bei 19° und 724 mm Barometerstand.

III. 0,0825 grm. Substanz gaben 5,7 CC Stickstoff bei 21° und 719 mm Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{11}H_{10}N \cdot CO_2H$		I	II	III
C	71,65	71,42	—	—
H	5,47	6,3	—	—
N	6,96	—	7,6	7,1

Das Silbersalz,

$C_{11}H_{10}N \cdot CO_2Ag + H_2O$

wird als weisser amorpher Niederschlag erhalten beim Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer alkoholischen Lösung der Säure. Beim Stehen wird das Salz krystallinisch und nimmt Krystallwasser auf.

Die Wasser- und Silberbestimmung gab folgende Werthe:

I. 0,132 grm. lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0,008 Wasser ab.

II. 0,126 grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben nach dem Glühen 0,0435 grm. Silber.

Berechnet für: $C_{11}H_{10}NCO_2Ag + H_2O$		Gefunden:
H_2O	5,5	6,06
Berechnet für: $C_{11}H_{10}NCO_2Ag$		Gefunden:
Ag	34,84	34,52

Das Baryumsalz,
$(C_{11}H_{10}NCO_2)_2Ba$,

erhält man durch Auflösen der Säure in Barytwasser und Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure. Beim Abdampfen des Filtrates erhält man es in weissen Nadeln. In Wasser ist dieses Salz leicht löslich.

0,09 grm. Substanz gaben nach dem Glühen 0,035 grm. CO_3Ba.

Berechnet für: $(C_{11}H_{10}NCO_2)_2Ba$		Gefunden:
Ba	25,39	25,9

Das Platindoppelsalz,
$(C_{11}H_{10}NCO_2H \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$,

wird erhalten, wenn man zur Salzsäurelösung der Säure Platinchlorid zusetzt. Das Salz krystallisirt mit 4 Molekülen Krystallwasser in schönen orangegelben Nadeln.

I. 0,116 grm. lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0,01 grm. H_2O ab.

II. 0.1055 grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,0256 grm. Platin.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{11}H_{10}N \cdot CO_2H \cdot ClH)_2PtCl_4 + 4H_2O$		
H_2O	8,44	8,62

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_{11}H_{10}NCO_2HClH)_2PtCl_4$		
Pt	24,8	24,3

Das Pikrat

$$C_{11}H_{10}NCO_2H \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O,$$

wird durch Zusatz von Pikrinsäurelösung zur salzsauren Lösung der Säure erhalten. In Wasser und Salzsäure ist es schwer löslich, in Alkohol jedoch leicht. Zur Reinigung des Salzes wurde die alkoholische Lösung durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Das Pikrat krystallisirt in schönen gelben Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser; der Schmelzpunkt wurde bei 221° gefunden.

Wasser- und Stickstoff bestimmung gaben folgende Werthe:

I. 0,1065 grm. lufttrockene Substanz bei 100° getrocknet gaben 0,0045 grm. Wasser ab.

II. 0,097 grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 11,4 CC Stickstoff bei 21° und 710 mm Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{11}H_{10}NCO_2H \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$		
H_2O	4,0	4,22

Berechnet für:		Gefunden:
$C_{11}H_{10}NCO_2H \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$		
N	12,99	12,55

Destillation der Säure mit Aetzkalk.

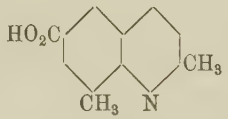
Die Constitution dieser Säure liess sich durch Herausnahme des Carboxyls beim Destilliren mit Aetzkalk erkennen. Entweder musste hiebei Dimethylchinolin entstehen, dann war das Methyl in Pyridinkern oxydirt worden.

Oder es musste Ortho- oder Paramethylchinaldin entstehen, je nachdem das Methyl in der Para- oder Orthostellung oxydirt worden war.

Die Identificirung des Destillationsproduktes mit einer dieser drei Basen war leicht, da alle drei schon dargestellt und in ihren Eigenschaften beschrieben sind.[1])

6 grm. Säure wurden mit der dreifachen Menge Aetzkalk innig gemischt und das Gemisch in einer Retorte anfangs schwach, dann stark erhitzt, wobei eine ölige Flüssigkeit überging. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, die aetherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der fraktionirten Destillation unterworfen. Es destillirte eine ölige Flüssigkeit von chinaldinartigem Geruche, welche bei 250°—251° (Barom. 710) siedete. Die Ausbeute betrug 2,5 grm.

Wie der Siedepunkt zeigt, ist die gewonnene Base identisch mit o-Methylchinaldin, welches von O. Döbner und W. von Miller[2]) aus o-Toluidin dargestellt wurde. Demnach kommt der Carbonsäure die folgende Constitution zu:



Es ist demnach ein Methyl im Benzolkern und zwar das in der Parastellung zu Carboxyl oxydirt worden.

Die Analyse der Basis gab folgende Werthe:

I. 0,1145 grm. Substanz gaben 0,353 grm. CO_2 und 0,077 grm. H_2O.

---

1) Berend, Ber. d. deutsch, chem. Ges. XVII, 2716.
Döbner und v. Miller, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVI, 2469, XVI, 2470.

2) Berl. Ber. XVI, 2469.

II. 0,221 grm. Substanz gaben 19 CC Stickstoff bei 24° und 717 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{11}H_{11}N$		Gefunden: I	II
C	84,1	84,1	—
H	7,0	7,4	—
N	8,8	—	8,34

Die Intaktheit des Methyls im Pyridinkern liess sich auch durch die Reimer-Jakobsen'sche Phtalsäurereaction nachweisen.[1]) Ich bekam bei Ausführung dieser Reaction alsbald einen gelben Farbstoff. Ueber die Constitution der Base kann demnach ein Zweifel nicht mehr bestehen.

Das Platindoppelsalz,

$(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$

bildet dunkelgelbe Krystalle, welche beim Trocknen hellgelb werden.

Die Krystalle enthalten zwei Moleküle Wasser. Die Wasser- und Platinbestimmung gaben folgende Zahlen:

I. 0,138 grm. lufttrockene Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,007 grm. Wasser ab.

II. 0,1315 grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,038 grm. Platin.

Berechnet für: $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden:
H_2O	4,6	5,07
Berechnet für: $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden:
Pt	26,79	26,6

1) Berl. Ber. XVI, 1087.

Elektrolytische Versuche mit dem o-p-Dimethylchinaldin und mit der o-Methylchinaldin-p-Carbonsäure.

Es wurden im elektrochemischen Laboratorium des Herrn Professor v. Miller einige Versuche angestellt, um die Base durch den nascirenden elektrolytischen Sauerstoff zu oxydiren und andererseits die Kohlensäure aus der angegebenen Säure abzuspalten, wodurch wir, falls die Spaltung durch den Strom in demselben Sinne verlaufen würde, wie das bei den Carbonsäuren der Fettreihe der Fall ist, zu einem Condensationsprodukt der Reste der von ihrem Carboxyl beraubten Carbonsäuren d. i. zu einem Dichinolinderivat zu gelangen hofften.

Herr Dr. N. v. Klobukow, welcher diese Versuche ausführte, hatte die Güte, mir darüber Folgendes mitzutheilen:

I. Oxydationsversuch mit der Base.

Die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure wurde der Einwirkung des nascirenden elektrolytischen Sauerstoffs in der Art ausgesetzt, dass sie in eine poröse Thonzelle gebracht wurde, in welche eine breite sogenannte „Mantelelektrode“ eingesenkt war, welche mit dem positiven Pol der Stromquelle in Verbindung stand. Genannte Zelle tauchte in eine Lösung von verdünnter Schwefelsäure, zu welcher eine kleine Menge der Base hinzugesetzt und in welche die negative Elektrode eingesenkt war.

Die Versuche wurden unter verschiedenen Bedingungen angestellt, und zwar variirte man bei denselben sowohl die Stromintensität als auch die Potentialdifferenz der Stromquelle. Hier mögen diese Versuche näher beschrieben werden.

1. Versuch.

Bei Anwendung eines Stromes, dessen Intensität (gemessen bei eingeschaltetem Elektrolyt) Anfangs 0,23 Ampère, dann

aber bis auf 0,31 Ampère stieg, konnte nach Verlauf von 4 Stunden keine Oxydations-Wirkung konstatirt werden. Die Potentialdifferenz, gemessen an den Elektroden der Zersetzungszelle, betrug beim Beginn des Versuches 15,4 Volt., beim Schluss desselben 14,2 Volt., was auf eine Verringerung des Widerstandes im Elektrolyten hindeutet, da die angewandte Stromquelle nach der Messung vor und nach dem Versuch sich als konstant erwies.

2. Versuch.

Bei diesem Versuch wurde im Gegensatz zum Versuch 1 mit einem starken Strom von niedriger Spannung gearbeitet. Die Stromintensität, (gemessen bei eingeschaltetem Elektrolyt), betrug beim Beginn des Versuches 2,7 Ampère, bei Beendigung desselben 2,9 Ampère, die an den Elektroden gemessene Potentialdifferenz 3,7 bezw. 3,5 Volt. Der Versuch dauerte 14 Stunden. Bei der Messung der Stromstärke der angewandten Stromquelle (4 Bunsen hinter einander geschaltet) vor und nach dem Versuch ergab sich eine Abnahme der Stromstärke von 0,42 Ampère. Auch bei diesem Versuch fanden wir die unveränderte Base wieder auf.

II. Elektrolyse der o-Methylchinaldin-p-Carbonsäure in schwach alkalischer Lösung.

Behufs der Trennung der Zersetzungsprodukte an beiden Elektroden wurde auch dieser Versuch mit eingeschalteter Thonzelle ausgeführt.

Bei Anwendung eines Stromes, dessen Intensität (bei eingeschaltetem Elektrolyt gemessen), 0,21 bis 0,36 Ampère betrug, scheidet sich am positiven Pol, vom ersten Augenblick an, eine weisse flockige Masse ab, welche an der Elektrode fest haften bleibt und die Leistungsfähigkeit des Elektrolyten vermindert; an beiden Polen findet Gasentwicklung statt. (Sauerstoff bezw. Wasserstoff); Kohlensäure tritt jedoch

nicht auf. Die Potentialdifferenz (an den Elektroden der Zelle gemessen) schwankte beträchtlich in Folge der Bildung des genannten Niederschlags; als Grenzenwerthe bei den Versuchen sind 12,7—14,2 Volt. zu bezeichnen.

Die Untersuchung des an der positiven Elektrode ausgeschiedenen Zersetzungs-Produktes ergab, dass es freie unveränderte Carbonsäure war, welche sich unter solchen Umständen ausgeschieden hatte.

Elektrolysirt man die Lösung der Carbonsäure ohne Anwendung von getrennten Zellen, so findet zwar auch eine Abscheidung der Carbonsäure an der positiven Elektrode, allein beim Umrühren der Flüssigkeit des Elektrolyten eine Wiederauflösung des Niederschlags in der freien Kalilauge statt.

Die interessante Thatsache, dass bei der Elektrolyse von alkalischen Lösungen der Salze einiger Carbonsäuren aus der aromatischen Reihe die freie Säure als secundäres Zersetzungsprodukt auftritt, wurde in dem elektrochemischen Laboratorium des Herrn Professors W. v. Miller schon wiederholt beobachtet und werden, wie ich höre, in neuester Zeit daselbst entscheidende Versuche über diesen Gegenstand zur Ausführung gelangen.

Ueber o-p-Dimethylchinolin-α-Acrylsäure.

W. v. Miller und J. Spady [1]) sind durch Einwirkung von Chloral auf Chinaldin und durch Kochen des Condensations-Chlorproduktes mit kohlensaurem Kali zur Chinolin-α-Acrylsäure gelangt und haben durch Oxydation dieser Säure mit übermangansaurem Kali einen Chinolin-α-Aldehyd bekommen.

Ich habe diese schöne Reaction auf das o-p-Dimethylchinaldin angewendet, um möglicherweise zu einer Säure obiger Constitution zu gelangen.

Einwirkung von Chloral auf o-p-Dimethylchinaldin.

Die Base wurde in einem Kolben mit trockenem Chloral in molekularem Verhältnisse zusammengebracht. Es löst sich die Base gleich anfangs unter schwacher Erwärmung im Chloral mit brauner Farbe auf. Das Gemisch wurde dann auf dem Wasserbade 8 Stunden lang erhitzt, bis der Kolbeninhalt zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Nach dem Erkalten wurde das Reactionsprodukt mit Aether aufgenommen und so von der gebildeten Schmiere, welche in Aether schwer löslich ist, getrennt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand zwischen Filtrirpapier ausgepresst und so von obigen

1) Berl. Ber. XVIII, 3402.

Nebenprodukten getrennt. Das ausgepresste Produkt war ein chlorhaltiger Körper, der aus heissem Petroleumäther in schönen kleinen gelblichen Nadeln ausfiel, welche bei 108° C schmelzen.

Die Analyse gab Werthe, welche auf $C_{14}H_{12}NCl_3 + H_2O$ stimmen:

I. 0,249 grm. Substanz gaben 0,3385 grm. AgCl.

II. 0,252 grm. Substanz gaben 0,492 grm. CO_2 und 0,108 grm. H_2O.

III. 0,1765 grm. Substanz gaben 7,8 CC Stickstoff bei 22° und 721 mm Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{14}H_{12}NCl_3 + H_2O$		I	II	III
C	52,77	53,1	—	—
H	4,42	4,8	—	—
N	4,42	—	4,7	—
Cl	33,45	—	—	33,73
O	5,04	—	—	—

Die Verbindung ist demnach nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_{12}H_{13}N + C_2Cl_3HO = C_{14}H_{12}NCl_3 + H_2O.$$

So wenig es v. Miller und Spady gelang, aus ihrem Einwirkungsprodukt von Chinaldin und Chloral durch Erhitzen Wasser abzuscheiden und so zur Chloraethylidenverbindung zu gelangen, so wenig glückte das mir. Wir haben es hier offenbar auch mit chemisch gebundenem Wasser, mit einer Hydroxyverbindung zu thun. Das Produkt löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und in heissem Petroleumaether; schwer im kalten.

o-p-Dimethylchinolin-α-Acrylsäure.

Kocht man die beschriebene Chlorverbindung mit kohlensaurem Kali, so geht der Kohlenstoff, an welchem die Chloratome angelagert sind, in Carboxyl über.

Ich habe die Verseifung auch mit kohlensaurem Natron versucht, aber mit schlechtem Erfolg. 10 grm. des Chlorprodukts wurden etwa 15 Stunden auf freier Flamme in einem Kolben, am aufsteigenden Kühler, mit 15 grm. in 150 grm. Wasser gelöstem kohlensaurem Kali gekocht. Hierbei färbte sich das Chlorprodukt gelbbraun und löste sich dann langsam auf. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit von etwas Harz abfiltrirt und mit Salzsäure vorsichtig neutralisirt. Die gebildete Acrylsäure scheidet sich sofort in gelben Flocken aus. Nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Säure wurde aus der schwach ammoniakalischen Lösung mit Chlorbaryum noch ein weisser flockiger Niederschlag erhalten, welcher jedoch nicht näher untersucht wurde.

Die in gelben Flocken gewonnene, noch rohe Dimethylchinolinacrylsäure krystallisirte aus verdünntem heissem Alkohol in kleinen gelblichen Nädelchen.

Die Verbindung ist wasserfrei und zersetzt sich bei 180°. Das Zersetzungsprodukt schmilzt dann bei 210°.

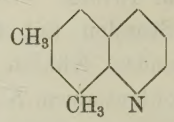
Die Analyse gab Zahlen, welche auf die Formel $C_{13}H_{12}N \cdot COOH$ stimmen.

I. 0,084 grm. Substanz gaben 0,23 grm. CO_2 und 0,045 grm. H_2O.

II. 0,088 grm. Substanz gaben 5,1 CC Stickstoff bei 22° und 724 mm Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{13}H_{12}NCO_2H$		I	II
C	74,02	74,5	—
H	5,73	5,8	—
N	6,16	—	6,18

Die Constitution, welche dieser Verbindung zukommt, ist offenbar:



$CH = CH\text{-}CO_2H$

Weitere Versuche behalte ich mir vor.